

Low-firing capacitors dielectrics

Publication number: JP6502966T

Publication date: 1994-03-31

Inventor:

Applicant:

Classification:






- International: C04B35/00; C04B35/46; C04B35/497; C04B35/499;
C04B35/622; H01B3/12; H01G4/12; C04B35/00;
C04B35/46; C04B35/495; C04B35/622; H01B3/12;
H01G4/12; (IPC1-7): H01G4/12; C04B35/00;
C04B35/46; H01B3/12

- european: C04B35/497; C04B35/499; H01G4/12B2B; H01G4/12B6

Application number: JP19920506000T 19920428

Priority number(s): WO1992US03314 19920428; US19910760181
19910913

Also published as:

	WO9306609 (A1)
	EP0557470 (A1)
	US5106796 (A1)
	EP0557470 (A0)
	EP0557470 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP6502966T

Abstract of corresponding document: US5106796

A low firing dielectric composition containing an admixture of finely divided particles of manganese doped-lead iron-tungsten niobate, barium titanate and optionally an inorganic sintering aid, dispersed in an organic medium. This composition is useful for forming capacitors.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-502966

第7部門第2区分

(43)公表日 平成6年(1994)3月31日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I
H 0 1 G 4/12	4 1 5	7135-5E	
C 0 4 B 35/00		J 8924-4G	
35/46		C 7224-4G	
H 0 1 B 3/12	3 0 6	F 9059-5G	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-506000
(86)(22)出願日	平成4年(1992)4月28日
(85)翻訳文提出日	平成5年(1993)5月12日
(86)国際出願番号	P C T / U S 9 2 / 0 3 3 1 4
(87)国際公開番号	W O 9 3 / 0 6 6 0 9
(87)国際公開日	平成5年(1993)4月1日
(31)優先権主張番号	7 6 0 , 1 8 1
(32)優先日	1991年9月13日
(33)優先権主張国	米国 (US)
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), JP, KR

(71)出願人	イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州 19898. ウィルミントン. マーケットストリート1007
(72)発明者	バーン, イーアン アメリカ合衆国デラウェア州 19707. ホツケシン. アール・デュー1. ピアソンドライブ9
(72)発明者	ドロースデイク, ローリ アメリカ合衆国ノースカロライナ州 27278. ヒルズバラ. ショーフロントレイン918
(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)

(54)【発明の名称】 改善された低温焼成キャパシター誘電体

(57)【要約】

有機媒体中に分散された、マンガンでドーピングされた鉛鉄タンゲステンニオブ酸塩、チタン酸バリウム及び場合によっては無機焼結助剤の微細な混合物を含有する低温焼成誘電体組成物。この組成物はキャパシターを形成させるために有用である。

特表平6-502966 (2)

請 求 の 範 囲

1. 高いKの誘電体本体をつくるための低温焼成組成物であって、有機媒体中に分散された全固形物基準で99～1重量%のマンガンをドーピングされた鉛鉄-タングステンニオブ酸塩、
全固形物基準で1～99重量%のチタン酸バリウム、並びに
場合によっては、全固形物基準で0～7重量%の酸化ビスマス及び（又は）、全固形物基準で0～1重量%の酸化銅
よりなる微細な粒子の混合物から本質的に構成される組成物。
2. 微細な粒子の混合物が、全固形物基準で99～95重量%のマンガンをドーピングされた鉛鉄-タングステンニオブ酸塩、及び全固形物基準で1～5重量%のチタン酸バリウムよりなる請求項1の組成物。
3. 微細な粒子の混合物が、96.9重量%のマンガンをドーピングされた鉛鉄-タングステンニオブ酸塩、2.7重量%のチタン酸バリウム、及び0.4重量%の酸化銅よりなる請求項1の組成物。
4. 微細な粒子の混合物が、全固形物基準で23.75～47.5重量%のマンガンをドーピングされた鉛鉄-タングステンニオブ酸塩、及び全固形物基準で71.25～47.5重量%のチタン酸バリウムよりなる請求項1の組成物。

明 細 書

発 明 の 名 称

改善された低温焼成キャパシター誘電体

発 明 の 分 野

本発明は誘電体組成物に関する。更に詳細には、本発明は、キャパシターをつくる際有用である低温焼成誘電体組成物に関する。

発 明 の 背 景

鉛鉄タングステン酸塩 $[Pb(Fe_{1/2}, V_{1/2})]$ (しばしばPFVといわれる) 及び鉛鉄ニオブ酸塩 $[Pb(Fe_{1/2}, Nb_{1/2})]$ (しばしばPFNといわれる) がディスクとしてか、又は多層セラミックキャパシターとして焼結されたとき高い誘電率を有することは従来の技術において周知である。種々の添加物、例えば酸化マンガ、二酸化珪素、酸化亜鉛又は酸化ニッケルの少量の添加 (1%またはそれ以下のオーダーの) を使用してPFN-PFV固溶体の散逸係数 (dissipation factor) を低下させ、かつ絶縁抵抗を増大させたことも知られている。

例えば、米国特許第4,078,938号(ヨネザワら)は、ディスクとしてか又は多層キャパシター中1000℃未満で焼結されたとき5000を超える誘電率が得られる。本質的に20～50モル%のPFV及び80～50%のPFNよりなる組成物を記載している。この組成物も、 SiO_2 、 NiO 、 ZnO 又はMn含有化合物の少量の添加を含んでいてよい。

米国特許第4,544,644号(ヤマシタら)においては、

5. 混合物が低揮発性溶剤中樹脂の溶液よりなる有機媒体に分散される請求項1の組成物よりなる誘電体厚膜ペースト。
6. 混合物が揮発性有機溶剤及び有機ポリマーバインダーの溶液よりなる有機媒体に分散され、そしてこのディスパージョンがスリップ流し込みコンシステンシーのものである請求項1の組成物よりなるスリップ流し込み組成物。
7. 加熱して揮発性有機溶剤が除去されている請求項6の組成物の流し込み層よりなる誘電体シート。
8. 請求項1の誘電体組成物の層によって分離されている複数の内部厚膜高組含量金属伝導性層よりなり、誘電体及び伝導性層を共に伝導性金属の融点より低い温度において焼成してそれから有機媒体が気化されており、そして伝導性金属を溶融することなしに誘電体材料が焼結されている多層素子。

$M(Cu_{1/2}, V_{1/2})$ (ただしMはBa及びCaのうち少なくとも1つである) 0.5～10モル%、並びに場合によっては酸化マンガ1.0%以下を含む、PFN及びPFVの固溶体の組成物が記載されている。860～950℃で焼成されたディスク又は多層キャパシターについて高い30,000の誘電率が得られた。

米国特許第4,885,267号(タカハラら)においては、2種類のPFN-PFV固溶体が、Dy、Ga及びSmの酸化物から選択される粒の成長抑制剤と共に焼結された。高いKの組成物が得られ、静電容量の温度依存性は低下した。

E. P. 376,670 (カナイら) においては、主成分として鉛をベースとしたペロブスカイト並びに HgO 及び BaO を含有するアルミノボロシリケートガラスよりなる、静電容量の低い温度係数をもつ高いKの組成物が開示されている。この組成物は、主成分としてチタン酸バリウムも含有することができる。ディスクキャパシターが1000～1200℃の温度において焼成された。

又、米国特許第4,772,985号(ヤスモトラ)は、ペロブスカイト構造を有する少なくとも1種の強誘電化合物及び低融点の共融無機バインダーよりなる高いKの厚膜キャパシター組成物を開示している。

しかし、酸化マンガでドーピングされたPFN-PFVがアルミナ基材上の厚膜誘電体として使用されたときには、キャパシターを種々の市販の高Ag導体(conductor)を使用して加工したときはよくない誘電特性が得られること

特表平6-502966 (3)

が見出された。導体組成物中無機結合剤は、アルミナ基材への接着を達成するために添加されるが、焼成過程の間にPFN-PFVと反応し、そして誘電率(K)及び絶縁抵抗を低下させることによって誘電体の性能に悪影響を及ぼすと考えられる。

従って950℃未満の温度において焼成され、そして市販の厚膜導体と共に使用することができる、PFN-PFV固溶体を含む高いKの誘電体組成物を提供することが本発明の目的である。

発明の概要

本発明はその第1の局面において、高いKの誘電体本体をつくるための低温焼成組成物に向けられ、この組成物は有機媒体に分散された全固形物基準で、99～1重量%のマンガンドーピングされた鉛鉄-タングステンニオブ酸塩、全固形物基準で、1～99重量%のチタン酸バリウム、並びに場合によっては、全固形物基準で、0～7重量%の酸化ビスマス及び(又は)、全固形物基準で、0～1重量%の酸化銅より本質的になる。

本発明は他の局面において、上述した組成物を焼成することによってつくられる誘電体層に向けられる。

尚別の局面においては、本発明は、上述した誘電体層によって分離された複数の内部金属性伝導性層よりなる多層素子に向けられる。

発明の詳細

高銀含量導体と約25℃又はそれより低い温度において

それより少ない量の焼結助剤を含むチタン酸バリウム組成物も、950℃未満の温度において焼成されて1500又はそれより大きいK及び良好な温度安定性を有する。

焼結助剤、例えば酸化ビスマス及び酸化銅を本発明の組成物中で使用することができる。全固形物基準で、0～7重量%の酸化ビスマス及び(又は)全固形物基準で、0～1重量%の酸化銅の量が適当である。組成物中チタン酸バリウムの量が増大するに従って、組成物中焼結助剤が所望されることも増大する。過剰の酸化鉛は、焼結された誘電体本体の信頼性の不良を惹起するので、酸化鉛は望ましくない焼結助剤である。

組成物中の固形物は、微細な粒子として添加される。平均粒子径は通常2ミクロン以下、そして好ましくは1.5ミクロン以下である。一方、固形物の平均粒子径が約0.5ミクロン未満であるときには、粒子は加工することが困難となり、したがってあまり適してはいない。したがって0.5～1.5ミクロンの平均粒子径が好ましい。

本発明の組成物を形成させるためには、微細な固体粒子を有機媒体中分散させる。有機媒体の選定如何で、ディスページョンは、厚膜ペーストとしてか又は未焼成のシート用の流し込み溶液として有用であることができる。

ディスページョンが厚膜ペーストとして施用されるときには、適当なレオロジー調節を行ない、そして低温揮発性溶媒を使用して常用の厚膜有機媒体を使用すること

加工することができる厚膜誘電体組成物が開発された。この組成物は、有機媒体中に微細なマンガンドーピングされた鉛鉄-タングステンニオブ酸塩及びチタン酸バリウムの混合物を、場合によっては酸化ビスマス及び酸化銅等の無機焼結助剤と共に含有する。約1重量%を超えるチタン酸バリウムの鉛鉄-タングステンニオブ酸塩の添加は、約4000を超えるまで誘電率を上昇させ、絶縁抵抗は1Gオームを超えることが見出された。チタン酸バリウムへの鉛鉄-タングステンニオブ酸塩の添加は、チタン酸バリウムの誘電率を約1500を超えて上昇させ、一方驚くべきことに良好な温度安定性は保たれることが見出された。

鉛鉄-タングステンニオブ酸塩は、PFN、PFV及び0.01～1.0重量%の酸化マンガンを含有する固溶体である。この固溶体中約1重量%又はそれより少ない量で種々の添加剤、例えば二酸化珪素、酸化亜鉛又は酸化ニッケルが包含されていてよい。

鉛鉄-タングステンニオブ酸塩の量は、全固形物基準で、1～99重量%と変動する。高濃度、例えば99～95重量%、好ましくは97.5重量%の鉛鉄-タングステンニオブ酸塩及び相補量、1～5重量%、好ましくは2.5重量%のチタン酸バリウムを含む組成物は、950℃未満の温度において焼成されて4000又はそれより大きいKを有する誘電体本体を形成する。固形物基準で、25～50重量%の鉛鉄-タングステンニオブ酸塩及び5重量%又は

ができる。この場合には、組成物は、スクリーンを容易に通過することができるように適当な粘度を持たなければならない。その上、それらは、スクリーンプリントして後に迅速に自立し、それによって良好な解像度を得るためにチクソトロピー性であるべきである。このレオロジー特性は第一の重要性のものであるが、有機媒体は、好ましくは固形物及び基材の適当なぬれ性、良好な乾燥速度、手荒い取扱いに耐えるのに十分な乾燥フィルム強度及び良好な焼成特性を得るようにも処方される。焼成された組成物の満足できる外観も重要である。

これらの基準すべてを考慮して、多種多様の液体を有機媒体として使用することができる。大部分の厚膜組成物用の有機媒体は、典型的には溶剤中樹脂の溶液であり、又チクソトロピー剤及び湿潤剤を含有することが多い。溶剤は通常沸点が130～350℃の範囲内である。例えば、米国特許第4,959,330号参照。

厚膜の施用に最も広く使用される溶剤は、テルペン、例えばアルファーもしくはベータテルピネオール又はそれらの混合物であり、他の溶剤、例えばミネラルスピリット、ジブチルフタレート、ブチルカルビノール、ブチルカルビノールアセテート、ヘキシレングリコール並びに高沸点アルコール及びアルコールエステルと共にである。所望の粘度及び揮発性を得るためにこれらその他の溶媒は処方される。

この目的のために特に適当な樹脂は、エチルセルロー

特表平6-502966 (4)

ス、エチルセルロースとフェノール系樹脂、又は低級アルコールのポリメタクリレートをベースにしたものである。

普通使用されるチクソトロピー剤の中には水素添加ヒマシ油及びその誘導体がある。いずれのサスペンションにも固有のシャーシニング (shear thinning) と結びついた溶媒/樹脂特性は、それだけでこの面で適当である場合があるので、チクソトロピー剤を組み入れることがいつも必要というわけではないことは勿論である。適当な湿潤剤は、燐酸エステル及び大豆レシチンを包含する。

ディスパージョン中有機媒体対無機固形物の比はかなり変動することができ、ディスパージョンが施用される方式及び使用される有機媒体によってきまる。普通は良好な有効範囲を達成するためには、ディスパージョンは、重量で60~90%の固形物及び40~10%の有機媒体を相補って含有する。このようなディスパージョンは、通常半流体コンシステンシーのものであり、普通「ペースト」といわれる。

これらペーストは、3本ロールミル上調製されることが好都合である。ペーストの粘度は、14号スピンドル及び6Rカップを使用して10rpmにおいてBrookfield HBT粘度計上室温において測定する時、典型的には100~800 Pa.Sの範囲内である。

用いられる有機媒体の量及び型は、最終の所望の処方

セルロース系ポリマー、アタクティックポリプロピレン、ポリエチレン、(ポリ)メチルシロキサン、(ポリ)メチルフェニルシロキサン等の珪素ポリマー、ポリスチレン、ブタジエン/スチレンコポリマー、(ポリ)ビニルピロリドンポリアミド、高分子量ポリエーテル、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドのコポリマー、ポリアクリルアミド、並びにナトリウムポリアクリレート、(ポリ)低級アルキルアクリレート、(ポリ)低級アルキルメタクリレート及び低級アルキルアクリレート及びメタクリレートのコポリマー及びマルチポリマー等の種々のアクリル系ポリマーが用いられている。エチルメタクリレート及びメチルアクリレートのコポリマー、並びにエチルアクリレート、メチルメタクリレート及びメタクリル酸のターポリマーは、スリップカスティング材料として以前使用された。

更に新しくは、米国特許第4,613,648号中Usa1aは、0~100重量%のC₁₋₈アルキルメタクリレート、100~0重量%のC₁₋₈アルキルアクリレート及び0~5重量%のエチレン性不飽和カルボン酸又はアミンの相溶性マルチポリマーの混合物である有機バインダーを開示している。ポリマーは、最小量のバインダー及び最大量の誘電体固形物の使用を許容するので、本発明の組成物の場合それらの使用が好ましい。

流込溶液の溶剤成分は、ポリマーの完全な溶液及び大気圧において比較的低いレベルの加熱の施用によってデ

の粘度及びプリントの厚さによって主に決定される。

本発明の誘電体組成物の未焼成誘電体シートは、柔軟な基材、例えばスチールのベルト又はポリマーのフィルム上にポリマーのバインダー及び揮発性溶剤の溶液中誘電体固形物のディスパージョンを流し込み、次に流入層を加熱してそれから揮発性成分を除去することによってつくられる。

セラミック固形物が分散されている有機媒体は、揮発性有機溶剤に溶解されているポリマーのバインダー、並びに場合によっては、他の溶解されている材料、例えば可塑剤、はく離剤、分散剤、はがし剤、汚れ止め剤及び湿潤剤よりなる。

比較的よい結合効率を得るためには、95重量%のセラミック固形物に対して少なくとも5重量%のポリマーバインダーを使用することが好ましい。しかし、80重量%のセラミック固形物中20重量%以下のポリマーバインダーを使用することが更に好ましい。これらの限界の中で、熱分解によって除去しなければならない有機物の量を減らすために、固形物に対して最少の可能な量のバインダーを使用することが望ましい。

過去においては、誘電体シート用バインダーとして種々のポリマー材料、例えば(ポリ)ビニルブチラール、(ポリ)ビニルアセテート、(ポリ)ビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース等の

ディスパージョンから溶剤を蒸発させることができる十分高い揮発性を得るように選ばれる。その外、溶剤は、有機媒体に含まれるいずれの他の添加剤の沸点及び分解温度より十分低い沸点をもたなければならない。即ち、150℃より低い大気圧沸点を有する溶剤が最も多く使用される。このような溶剤は、ベンゼン、アセトン、キシレン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、アミルアセテート、2,2,4-トリエチルペンタジオール-1,3-モノイソブチレート、トルエン及びメチレンクロライドを包含する。

しばしば、有機媒体は、バインダーポリマーのガラス転移温度(T_g)を下げる働きをする可塑剤の少量(バインダーポリマーに比し)をも含有する。しかし、流し込まれたフィルムが焼成される時除去しなければならない有機材料の量を減らすために、前記の材料の使用を最少にするべきである。可塑剤の選定は、当然改質しなければならないポリマーによってまず決定される。種々のバインダー系中使用されている可塑剤の中には、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、アルキルフォスフェート、ポリアルキレングリコール、グリセロール、(ポリ)エチレンオキサイド、ヒドロキシエチル化アルキルフェノール、ジアルキルジチオフォスフォネート及び(ポリ)イソブチレンがある。これらのうち、ブチルベンジルフタレートは、比較的

濃度で有効に使用することができるので、アクリル系ポリマー系中最も多く使用される。

回路及びキャパシター等のデバイスは、電気伝導性のメタライゼーション及び未焼成誘電体シートか又は厚膜電導体ペーストから加工することができる。例えば、メタライゼーションは、未焼成誘電体シート上所望のパターンでプリントすることで行うことができる。プリントされたシートは、積重ね、積層しそして切断して所望の構造物を形成させることができる。次に組立物を焼成してメタライゼーション材料から有機媒体、そして誘電体材料から有機バインダーを除去し、そして誘電体材料を焼結する。有機物の除去は、焼成操作の間蒸発及び熱分解の組合せによって行なわれる。場合によっては、焼成の前に予備乾燥を入れることが望ましいこともある。

高銀含量のメタライゼーションと共に上述した組立物を焼成する時には、組立物が100~550℃にゆっくり加熱される第1焼成工程を用いることが好ましく、この工程は、積層された組立物に対する障害なしに有機材料をすべて除去するために有効である。典型的にはこの有機バーンアウト期間は、有機物の完全な除去を確かにするように18~24時間である。これが完了した時、次に組立物を所望の焼結温度まで前より迅速に加熱する。

厚膜ペーストからデバイスを製造するためには、剛い誘電体基材、例えばアルミナ板上に所望のパターンで電導性ペーストをスクリーンプリントする。組立物を焼成

して有機媒体を除去し、そして無機伝導性材料を焼結する。厚膜ペースト層をスクリーンプリントし、そして無機誘電体材料を焼結する工程は、所望の数の層が出来上がるまでくり返される。

焼結温度は、誘電体材料の物理的及び化学的特性及び通常メタライゼーションである伝導性材料の融点によって決定される。普通焼結温度は、メタライゼーションの融点より低く保ちながら誘電体材料の最大の高密度化を得るように選ばれる。本発明の誘電体組立物の場合には、この温度は800~950℃の範囲である。しかし、最大の高密度化は常には必要ではないことが電気デバイス加工技術熟練者により認められるであろう。したがって、「焼結温度」なる用語は、特定の応用について誘電体材料の所望の程度の高密度化を得る温度（時間量も含意）をいう。焼結時間も、誘電体組成によって変動するが、普通焼結温度において0.25~0.50時間が厚膜の場合に、そして0.5~2.5時間がテープの場合に好ましい。

950℃より下、好ましくは850℃~925℃のピーク焼成温度が高銀含量メタライゼーションをもつデバイスの場合適当である。このような低い焼成温度は、銀金属の融点より低く、それによって金属の移動が避けられる。

焼結が完了すると、外部環境温度への冷却速度を熱ショックに対する化合物の抵抗性に従って注意してコントロールする。

実施例

「デュボン」製品はすべてE. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, DEからである。

実施例 1

次の方法によってマンガンドーピングしたPFN-PFV固溶体を次の方法によってつくった。PbO 600.0g、Nb₂O₅ 107.18g、Fe₂O₃ 119.54g、80.23gのVO₂及び3.00gのWnCO₃をイソプロピルアルコール中で5時間ブレンドし、次に一夜乾燥させた。次にこの混合粉末を800℃において5時間焼し、その後イソプロピルアルコール中で16時間ボールミルにかけて粒子径(D₅₀)を2ミクロン未満まで減少させた。この粉末45.0gを常用のエチルセルースをベースとした有機媒体8.5gとボールミルにかけることによって厚膜ペーストをつくった。最初アルミナ基材上にAg/Ptペースト（デュボン9770）のボトム導体をプリントし、次に850℃において焼成する（45分サイクル）によって形成させた。2層の誘電体ペーストをプリントし、順次925℃において焼成し、次にトップ導体層を850℃において焼いて焼成した。このキャパシターを、試験のためにシリコン油でコーティングした。誘電率は2370と計算され、DFは2.5%であり、そして絶縁抵抗（I.R.）は1G・オーム（44オーム・ファラッド）であった。

実施例 2

実施例1のとおり厚膜誘電体ペーストをつくったが、

サブミクロンのチタン酸バリウム粉末（Fuji Titanium Co.）2.5gも添加した。実施例1のとおりキャパシターを製造した。誘電率は4500であり、DFは3.3%であり、そしてI.R.は2.3G・オーム（200オーム・ファラッド）であった。この実験は、PFN-PFV組成物にチタン酸バリウムを添加することによってK及びIRの有意な増大を得ることができることを示した。

実施例 3~6

2.7重量%のチタン酸バリウム及び次の焼結助剤のうち1つと共に、実施例1及び2と同じ組成のPFN-PFV粉末を用いて厚膜ペーストをつくった：1.07%（全固形物重量の）の酸化鉛、1.07%の酸化ビスマス、又は0.43%の酸化銅、厚膜キャパシターを、デュボン9770 Ag/Pt導体を使用して各ペーストによってつくった。各キャパシターについて3つの別々の誘電体の層をプリントし、乾燥し、そして焼成した。ピーク焼成温度は850℃であった。次に各キャパシターを、まずデュボン5520D厚膜誘電体ペーストの1層で、次にデュボン9615厚膜ガラスカプセル封じ剤の1層でカプセル封じをした。各カプセル封じ剤層を850℃において焼成した。200V及び150℃における48時間の高度加速寿命試験の結果と共に、平均化された電気データを表1に示す。これらのデータは次のことを示す：（1）焼結助剤として組成物中過剰の酸化鉛を含ませることは、信頼性が不良になる可能性があり、（2）PFN-PFVへの酸化ビスマスの添加は、わずかにKを

低下させる可能性があり、そして(3)酸化銅の添加は、わずかにKを増大させる可能性がある。

表 1

種々の酸化物が添加されたPFN-PFVチタン酸バリウム混合物に対するデータ

焼結助剤	実施例3 なし	実施例4 酸化鉛	実施例5 酸化ビスマス	実施例6 酸化銅
静電容量(pF)	61.400	61.600	52.900	68.300
K	5700	5700	4800	6100
DF(%)	0.86	0.62	0.47	1.37
I.R.(GΩ)	12	6	13	13
寿命試験失格	0	50%	0	0

実施例7~10

厚膜誘電体ペーストを、チタン酸バリウムと実施例1に記載したPFN-PFV材料を用いてつくった。(全無機固形物について)4.9重量%の酸化ビスマス及び0.1重量%の酸化銅よりなる無機結合剤も添加した。PFN-PFV対チタン酸バリウムの比は、0から50重量%まで変動した。これらの組成物をプリントし、実施例1のとおり焼成した。結果を表2に要約する。

これを700℃において焼いて焼成した。仕上りキャパシターは、その中で誘電体層は厚さ20μmであるが、平均静電容量は55nFであり、DFは0.7%であった。絶縁抵抗は13G・オームであり、計算誘電率は8600であった。

実施例12

キャパシターを実施例11のとおりつくったが、実施例6の粉末組成物を使用した。同様に、このキャパシターは、900℃ではなく、850℃において焼成された。静電容量は51nFであり、DFは0.55%であった。絶縁抵抗は5G・オームであり、計算誘電率は7350であった。

表 2

チタン酸バリウムへのPFN-PFVの添加に対するデータ

PFN-PFV/BT	実施例7 0/100	実施例8 25/75	実施例9 35/65	実施例10 50/50
K	1320	1920	2000	2160
DF(%)	2.27	1.51	1.64	2.02
IR(Ω.F)	83	358	304	153
静電容量(pF)	16.568	25.279	26.622	29.279
TCC(%)				
125℃	+20	+15	+18	+18
-55℃	-27	-25	-24	-24

これらのデータは、チタン酸バリウムをベースにした組成物にPFN-PFVを添加することによってK及びIRが増大すること、又良好な温度安定性が保たれることを示す。

実施例11

実施例3に記載した粉末組成物から誘電体シートをつくった。常用の操作を使用し、1,1,1-トリクロロエタン及びデュボン5200バインダー溶液中この粉末のスラリーからポリプロピレン担体上にこのシートを流し込んだ。このシートから、テープ上にAg電極ペーストをスクリーンプリントし、プリントされていないテープのいくつかの層の内側にプリントされたテープの6層を積層することによってキャパシターをつくった。このキャパシターを、ジルコニアサンド上900℃において2.5時間焼成し、次にデュボン4506 Ag端子ペーストによって端子を作り、

国際調査報告

International Application No.

PCT/US 92/03314

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. 5	H01G4/12;	C04B35/46; C04B35/00
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched		
Classification System	Classification System	
Int.Cl. 5	H01G ; C04B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation in the Class that such Documents are indicated in the Fields Searched		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of Document, if with indicators, other appropriate, of the nature passages U	Reference to Class No. U
A	Week 2282, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-44663E & JP.A, 57 067 076 (HITACHI KK) 23 April 1982 see abstract	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 77, no. 12, 18 September 1972, Columbus, Ohio, US; abstract no. 81148u; page 437; column 2; see abstract & SU.A, 333 614 (DIDKOVSKEYA O.S. ET AL) 21 March 1972	
A	EP.A, 0 257 653 (K.K. TOSHIBA) 2 March 1988	
<p>* Symbolic categories of cited documents: *</p> <p>"A" document disclosing the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may show details on priority subject(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other event</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application and cited to substantiate the plausibility or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step, when the document is mentioned with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document neither of the above patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of the International Search Report
02 OCTOBER 1992		09.10.92
International Searching Authority		Signature of Authorizing Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		SCHUERMANS N.

Form PCT/ISA/220 (latest ed.) (January 1992)

国际调查报告

US 9203314
SA 61763

This report lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The numbers are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/10/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0257653	02-03-88	US-A- 4767732	30-08-88
		JP-A- 63156062	29-06-88

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 11/92